



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 262 393
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 87112370.9

㉓ Int. Cl. 4: C07C 121/43 , C07C 121/47 ,
C07C 121/75 , C07C 103/49 ,
C07C 149/24 , C07C 149/34 ,
C07C 149/415 , C07D 213/65 ,
C07D 215/26 , C07D 239/36 ,
A01N 37/34

㉒ Anmeldetag: 26.08.87

㉔ Priorität: 29.08.86 DE 3629441
30.01.87 DE 3702964

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.88 Patentblatt 88/14

㉖ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

㉗ Anmelder: Shell Agrar GmbH & Co. KG

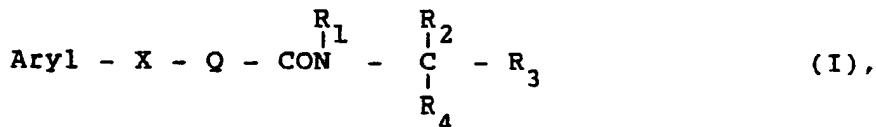
D-6507 Ingelheim am Rhein(DE)

㉘ Erfinder: Buck, Wolfgang, Dr.
In der Dörrwiese 37
D-6507 Ingelheim am Rhein(DE)
Erfinder: Raddatz, Erich, Dr.
Carrera 1-Oe No. 5265
Call(CO)

㉙ Vertreter: Hunter, Keith Roger Ian et al
4 York Road
London SE1 7NA(GB)

㉚ Aryloxykarbonsäurederivate, Ihre Herstellung und Verwendung.

㉛ Die Verbindungen der Formel



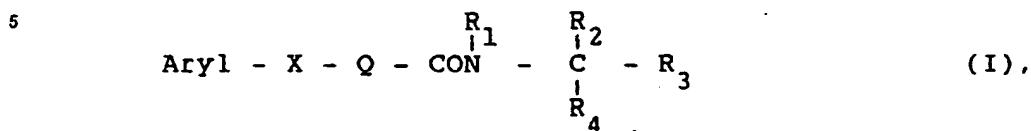
worin die Symbole Aryl, Q, R₁ bis R₄ und X die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, können nach üblichen Methoden hergestellt und als Fungizide gegen phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

EP 0 262 393 A1

Aryloxycarbonsäurederivate, Ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft neue Mittel zur Bekämpfung phytopathogener Pilze, neue Wirkstoffe für diese Mittel und Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffe.

Die in den neuen Mitteln verwendbaren Verbindungen entsprechen der Formel I

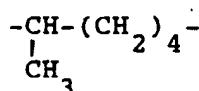
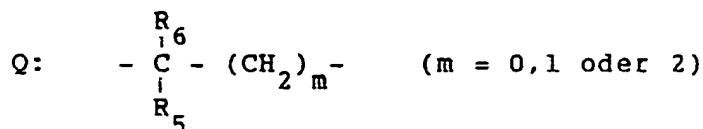


10 In der Formel I und im folgenden bedeutet

Aryl: einen unsubstituierten oder ein-bis dreifach durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkyl-SO_n (n = 0, 1 oder 2), Halogen, NO₂, CF₃, CN, CH₃OCH₂, (CH₃)₂NCH₂, COOAlkyl, CONH₂ oder Phenyl substituierten Phenylrest, einen 1-oder 2-Naphthyl, einen gegebenenfalls chlorsubstituierten 2-, 3-oder 4-Pyridyl-, einen Pyrimidyl oder Chinolylrest.

15

20



25

R₁: H, C₁-C₅-Alkyl, Allyl,
R₂ und R₃: H, C₁-C₅-Alkyl (das auch ein O-oder S-Atom in der Kette enthalten kann, C₃-C₇-Cycloalkyl, CH₂-COO-(C₁-C₅-Alkyl), Phenyl, R₂ und R₃ gemeinsam auch -(CH₂)₄, -(CH₂)₅,

30

R₄: CN, CONH₂,
R₅: H, CH₃, C₂H₅,
R₆: H, CH₃,
X: O oder S,

35

Soweit die Verbindungen der Formel I asymmetrische C-Atome enthalten, können diese Verbindungen in Form der einzelnen Enantiomeren oder ihrer Gemische vorliegen.

40

Soweit die Substituenten R₁ bis R₆ Kohlenwasserstoffketten enthalten, können diese gerade oder verzweigt und untereinander gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind Ketten mit bis zu 4, insbesondere bis zu 3 C-Atomen. Als Alkylsubstituent im Arylrest ist CH₃ bevorzugt. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor und Fluor. Die Substituenten im Arylrest können gleich oder verschieden sein. CF₃, CN, NO₂, (CH₃)₂NCH₂, Phenyl und C₁-C₅-Alkyl-SO_n sind im allgemeinen nur einmal vorhanden. Bedeutet Aryl eine Chinolinylgruppe, so handelt es sich bevorzugt um 8-Chinolinyl.

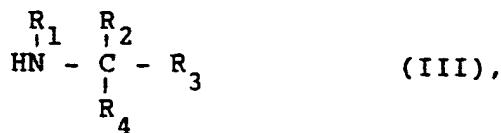
Die meisten Verbindungen der Formel I sind neu; sie werden in an sich bekannter Weise hergestellt.

45

1. Umsetzung von Verbindungen der Formel

50

Aryl - X - Q - COY (II),
worin Aryl, X und Q die obige Bedeutung haben und Y eine Fluchtgruppe ("leaving group") ist, z.B. Halogen (bevorzugt Chlor), OAlkyl, OH, Acyl, mit einer Verbindung der Formel



worin R_1 - R_4 die obige Bedeutung haben, unter Abspaltung von HY.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise Methylenechlorid, Toluol, Acetonitril, einem Ether, oder in einem Lösungsmittelgemisch bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt, wobei ein HY-bindendes Mittel die Reaktion fördert, beispielsweise eine Base, wenn HY eine Säure wie HCl darstellt, Dicyclohexylcarbodimid oder Carbonyldiimidazol, wenn HY Wasser bedeutet.

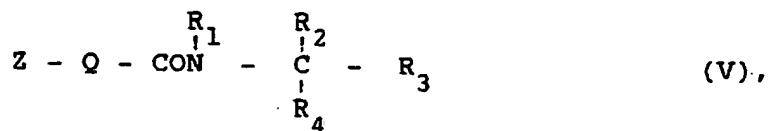
Die Ausgangsstoffe sind bekannt oder sonst nach üblichen Verfahren leicht herstellbar. So können Verbindungen der Formel II mit $\text{Y} = \text{OH}$ z.B. durch Umsetzung entsprechender Phenole bzw. Thiophenole Aryl-XH mit 2-Bromopropionsäureethylester in Gegenwart eines Base und anschließende Hydrolyse des Esters gewonnen werden. Aus den auf diese Weise erhaltenen Carbonsäuren entstehen, z.B. durch Umsetzung mit Thionyichlorid die entsprechenden Carbonsäurechloride der Formel II.

Die α -Aminosäurenitrile (III), $\text{R}_4 = \text{CN}$ können nach der Strecker-Synthese aus dem entsprechenden Keton oder Aldehyd, NaCN und NH_4Cl in Wasser bereitet werden (Houben-Weyl, Bd. VIII, S. 274ff (1952)).

Die α -Aminosäureamide (III, $\text{R}_4 = \text{CONH}_2$) entstehen aus den entsprechenden Nitrilen durch partielle Hydrolyse.

2. Umsetzung einer Verbindung der Formel

25 $\text{Aryl} - \text{XM}$ (IV),
 worin Aryl und X die obige Bedeutung haben und M Wasserstoff oder ein Alkalikation bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

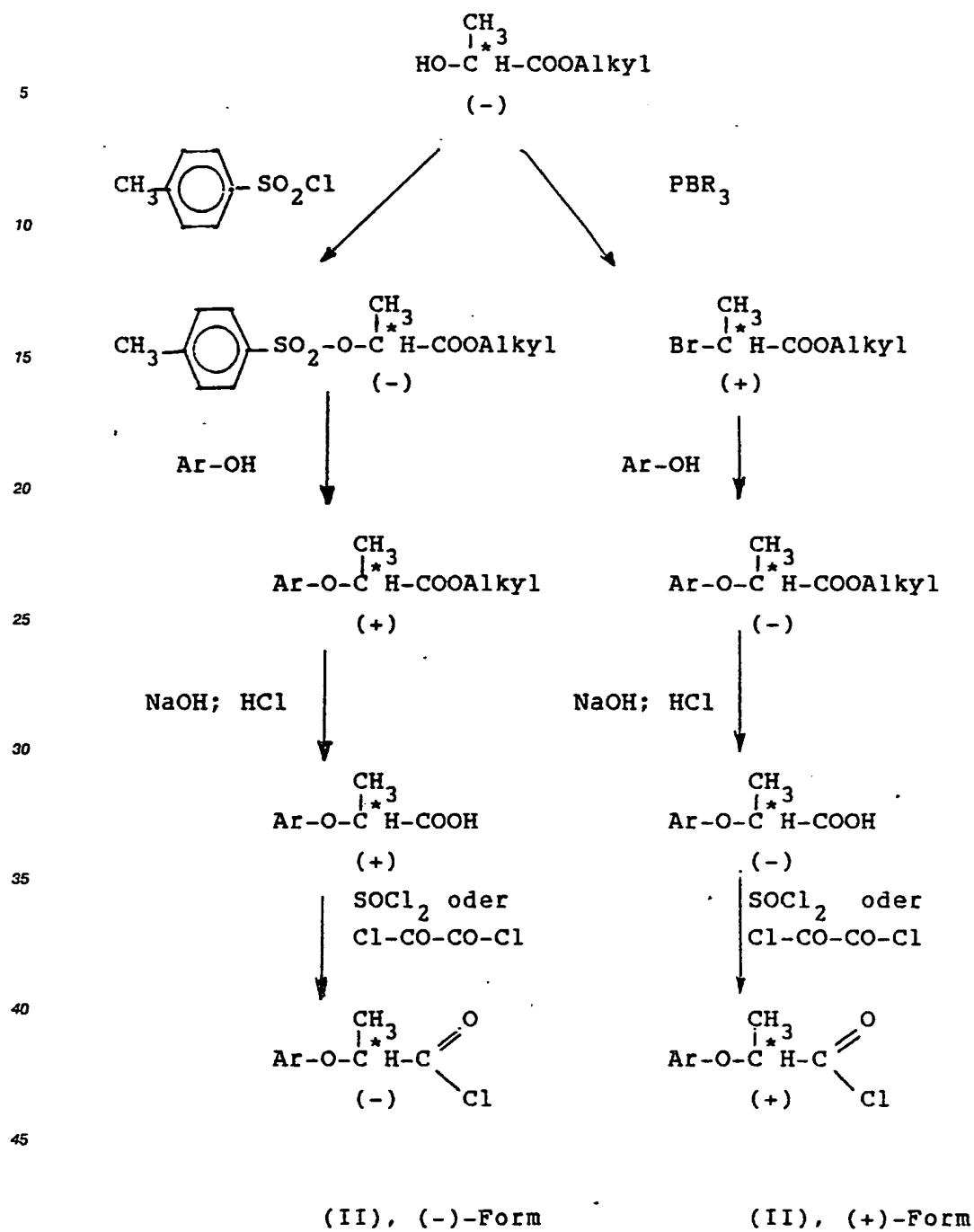


35 in der R_1 bis R_4 und Q die obige Bedeutung haben und Z Halogen oder eine Arylsulfonyloxygruppe darstellt.

Die Umsetzung erfolgt in einem inerten polaren Lösungsmittel. Wenn M = H ist, wird eine Base zugesetzt. Bevorzugt sind Bedingungen, unter denen eine Verbindung IV mit M = K oder Na gebildet wird.

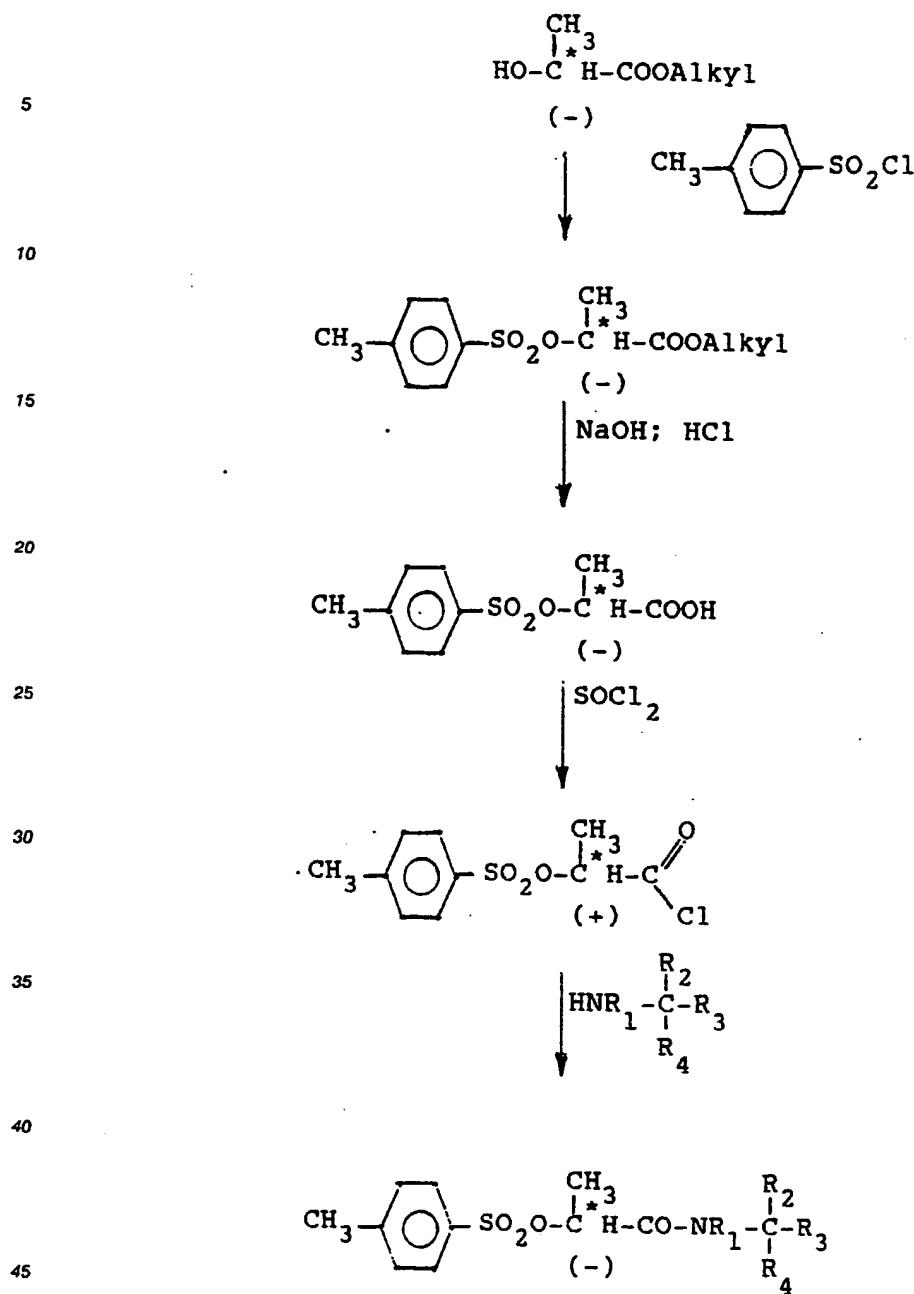
Bevorzugte Bedeutung von Z ist Brom und $\text{CH}_3\text{CsH}_4\text{SO}_3^-$, als bevorzugtes Lösungsmittel dient 40 Acetonitril. Die Reaktion erfolgt in der Wärme, z.B. bei Rückflußtemperatur. Als Basen können beispielsweise Alkalicarbonate, Alkalihydroxide, gegebenenfalls auch hinreichend basische Amine etwa Triethylamin, verwendet werden.

Je nach der Bedeutung der R_2 bis R_6 können Verbindungen der Formel I mit einem oder zwei 45 Asymmetriezentren vorliegen. Die Isomeren können gewünschtenfalls nach üblichen Methoden getrennt oder durch Verwendung optisch aktiver Ausgangsprodukte unmittelbar synthetisiert werden.



"Alkyl" bedeutet vorzugsweise Methyl oder Ethyl

Ähnliche Schritte führen zu optisch aktiven Ausgangsstoffen der Formel V; auch in diesem Fall können andere optisch aktive Verbindungen der Formel V entsprechend erhalten werden.



(V), (-)-Form

50 Die Verbindungen der Formel I wirken fungitoxisch gegen phytopathogene Pilze. Sie können insbesondere gegen Pilzkrankheiten an Reis angewandt werden. Obwohl sich die neuen Verbindungen z.T. von Herbiziden ableiten (Dichlorprop, 2,4-DB), sind sie überraschenderweise gut pflanzenverträglich.

Für die Anwendung werden die Verbindungen der Formel I mit üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen zu gebräuchlichen Zubereitungen verarbeitet, die für die Anwendung in Form einer Spritzbrühe mit geeigneten Mengen Wasser verdünnt werden. Solche Zubereitungen sind beispielsweise Emulsions- und Lösungskonzentrate, Suspensionspulver, Stäubemittel, Granulate, die bis zu 80 Gewichtsprozent an Wirkstoff enthalten können.

Beispiele für die Formulierung:

1. Emulsionskonzentrat

- 5,0 Gew.-Teile Wirkstoff gemäß der Erfindung
 3,4 Gew.-Teile epoxidiertes Pflanzenöl
 5 13,4 Gew.-Teile eines Kombinationsemulgators aus Fettalkoholpolyglykoläther und Calcium-Alkylarylsulfonat
 40,0 Gew.-Teile Dimethylformamid
 38,2 Gew.-Teile Xylool
 Die Komponenten werden vermischt und für die Anwendung mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent verdünnt.

10

Suspensionspulver

- 10 Gew.-Teile Wirkstoff gemäß der Erfindung
 15 3 Gew.-Teile Natrium Fettalkoholsulfonat
 5 Gew.-Teile Salze von Naphthalin-sulfonsäure-Formaldehydkondensat
 82 Gew.-Teile Kaolin
 Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen, z.B. gegen Piricularia wurde unter tropischen Bedingungen an Saatreis untersucht. 2 Saatreisreihen (I und II) zwischen älteren, mit Piricularia natürlich infizierten Reihen wurden am 41., 45. und 49. Tag nach der Saat mit Spritzbrühen behandelt, die bestimmte Mengen Wirkstoff enthielten. Als Vergleich diente die nur mit Wasser behandelte Kontrolle. Die Bonitierung erfolgte 6, 8, 10 und 13 Tage nach der letzten Spritzung (% befallene Pflanzen).
 Die erfindungsgemäßen Verbindungen erwiesen sich als gut wirksam gegen Piricularia und als gut pflanzenverträglich.
 20 25 Weitere Teste sind nachstehend beschrieben.

Wirkung gegen Piricularia an ReisA. Blattbehandlung

- Reispflanzen werden in Pikierschalen vorgezogen. Sie werden mit Emulsionen bzw. Suspensionen, die 1000, 500 oder 250 ppm des jeweiligen Wirkstoffs enthalten, tropfnäß besprüht. Zwei Tage nach der Behandlung werden die Pikerkästen für 5-6 Tage zwischen infizierten Reispflanzen im Freiland aufgestellt, um eine Infektion herbeizuführen. Auswertung 5-8 Tage danach.

B. Bodenbehandlung

- 40 Reispflanzen werden in Blumentöpfen vorgezogen. Emulsionen bzw. Suspensionen mit 500 ppm der angegebenen Wirkstoffe werden an die Wurzeln gegossen. Zwei Tage nach der Behandlung werden die Töpfe für 4-6 Tage zwischen Reispflanzen im Freiland aufgestellt, die mit Piricularia befallen sind, um eine Infektion herbeizuführen. Die Auswertung erfolgt 5-7 Tage nach der Infektion.
 Die Bonitur erfolgt mit den Noten 1 bis 3:
 45 1: kein Befall
 2: geringer Befall
 3: Befall wie bei der unbehandelten Kontrolle.
 Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus 3 Versuchen und mehreren zeitlich abgestuften Bonituren.

50

55

C. Anwendung unter Wasser (Submerged-Anwendung).

- Reisplanzen werden in mit Erde gefüllte Eimer gepflanzt. Die Erde wird flach mit Wasser überschichtet. Man gibt soviel Wirkstoff als Suspension oder Emulsion hinzu, wie einer Aufwandmenge von 8 oder 4 oder 2 kg/ha a.i. entspricht. 2 Tage nach der Behandlung werden die Testpflanzen zwischen befallenen Reispflanzen im Freiland aufgestellt und bleiben während des Versuchs der Infektion ausgesetzt. Die Auswertung beginnt einen Tag, nachdem bei der unbehandelten Kontrolle ein Befall auftritt und wird 4-5 ml durchgeführt (3 Versuche mit jeder Substanz). Bewertung wie bei A und B. Die Zahlen in der Tabelle sind Mittelwerte aus drei Versuchen und mehreren Bonituren.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

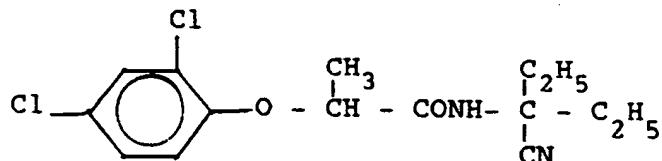
Testergebnisse

Wirkstoff nach Beispiel	Wirkstoff- konzentration [ppm]	Befallszahl Test A	Befallszahl Test B	Test C kg/ha	Befalls- zahl Test C
Tab. II	1000	1,0			
Nr. 62	500	1,0	1,8	8	2,0
	250	1,0			
Beispiel	1000	1,0		4	1,8
Nr. 9	500	1,0	2,0	2	2,2
	250	1,5			
Tab. II	1000	-			
Nr. 1	500	1,0	2,5	8	1,8
	250	1,0			
Tab. V	1000	1,0			
Nr. 2	500	1,5	1,0	4	1,5
	250	2,5			
Beispiel	1000	1,0		8	1,8
Nr. 4	500	1,8	2,1		
	250	2,1			
Tab. II	1000	1,1			
Nr. 2	500	1,0	-	4	2,0
	250	2,0			
Tab. II	1000	1,0			
Nr. 33	500	1,0	-		
	250	2,0			
Beispiel	1000	1,5			
Nr. 6e	500	2,0	2,0		
	250	2,0			
Tab. IV	1000	-			
Nr. 6	500	1,0	1,9		
	250	1,0			

Beispiel 12-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

5

10



15

2,2 g 3-Amino-3-cyanopentan und 2,4 g Triethylamin werden in 100 ml Methylenechlorid gelöst. Hierzu gibt man 5,1 g 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäurechlorid und lässt den Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur röhren. Die Lösung wird mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Als Rückstand erhält man 6,3 g (96 % d.Th.) eines bräunlichen, viskosen Öls, das beim Verrühren mit Diisopropylether kristallisiert.

Ausbeute: 4,9 g weißer Feststoff (74 % d.Th.)
Schmelzpunkt: 100 - 102°C.

20 Die Struktur wird durch die spektroskopische Untersuchung bestätigt.

Analyse: C₁₆H₁₈Cl₂N₂O₂ M = 329,23

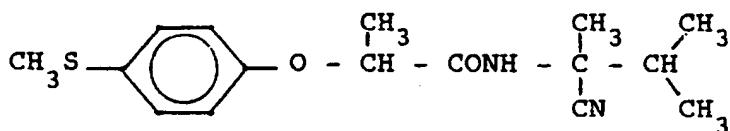
25

	C %	H %	Cl %	N %
gef.:	54,58	5,54	21,06	8,35
ber.:	54,72	5,51	21,54	8,51

30

Beispiel 22-(4-Methylthiophenoxy)-propionsäure-N-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-amid

35



40

2,5 g 2-Brompropionsäure-N-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-amid (hergestellt analog Beispiel 5a) und 1,4 g 4-Methylmercaptophenol werden in 50 ml Methylisobutylketon gelöst. Nach Zugabe von 1,5 g Pottasche wird der Ansatz 3 Stunden bei 80°C geröhrt. Die Lösung wird abgesaugt und eingeengt. Man erhält 2,8 g bräunliches Öl (91,5 %), das beim Verrühren mit Diisopropylether kristallisiert.

45 Fp. 83-86 °C

Analyse: C₁₆H₂₂N₂O₂S M = 306,43

50

	C %	H %	N %	S %
gef.:	62,48	7,24	9,23	10,34
ber.:	62,71	7,24	9,14	10,46

Die Struktur wurde spektroskopisch bestätigt.

55

Beispiel 32-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-[3-cyanopentyl(3)-]amid

- 5 4,4 g 2-Amino-2-ethylbutyronitril (0,039 mol) und 4,6 g Triethylamin (0,046 mol) werden in Methylenechlorid gelöst, 9,0 g 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäurechlorid (0,039 mol) werden unter Rühren zugetropft. Der Ansatz erwärmt sich. Er wird 3 Stunden ohne Heizung nachgerührt, nacheinander mit Wasser und Bicarbonatlösung ausgeschüttet, getrocknet und eingeengt. Als Rückstand bleibt ein braunes Öl (10,8 g), das nach
 10 Verrühren mit Isopropyläther kristallisiert. Das Produkt wird abgesaugt und getrocknet.
 Ausbeute: 10,6 g (88 % d.Th.) weißer Feststoff
 Fp.: 125 - 126°C.
 Elementaranalyse und NMR-Spektrum bestätigen die angegebene Formel.

15

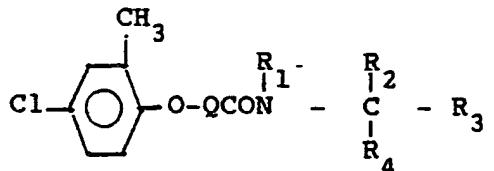
Beispiel 42-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-[2-cyano-3-methylbutyl(2)-]amid

- 20 Analog Beispiel 3 wird die Titelverbindung aus äquimolaren Mengen 2-Amino-2,3-dimethylbutyronitril erhalten.
 Ausbeute: 76 % d.Th.; Fp.: 97 - 99°C.
 Das Produkt fällt zunächst als braunes Öl an. Es besteht aus 4 Isomeren. Das Gemisch kann durch stufenweises Ausfällen mit kaltem Äther in 3 Fraktionen zerlegt werden.
 25 Aus 11,1 g Öl erhält man:
 Fraktion I: 1,8 g weißer Feststoff,
 Fp.: 117-118°C
 Fraktion II: 1,8 g bräunlicher Feststoff,
 Fp.: 94-96°C;
 30 Fraktion III: 5,6 g rötliches Öl (chromatographisch gereinigt)
 Die NMR-Spektroskopie zeigt eine Enantiomerenpaarreicherung in den Fraktionen I und II:
 Fraktion I Enantiomerenpaar I zu Enantiomerenpaar II
 89 : 11 (Diastereomerenverhältnis)
 Fraktion II /Enantiomerenpaar I zu Enantiomerenpaar II
 35 26 : 74
 Durch Umkristallisieren der Fraktionen können die Enantiomerenpaare weiter angereichert werden.
 Entsprechend den vorstehenden Beispielen werden auch die folgenden Verbindungen der folgenden Formel erhalten:

40

45

50



55

Tabelle I

5	Nr.	Ω	R ₂	R ₃	R ₁	R ₄	Fp. [°C]
10	1	CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CN	86-88
	2	CH(CH ₃)	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CONH ₂	108-111
15	3	CH ₂	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CONH ₂	105-107
	4	CH ₂	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CN	102-103
	5	CH(CH ₃)	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CN	71-75
20	6	CH(CH ₃)	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CN	86-87
	7	CH(CH ₃)	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CONH ₂	100-102
25	8	CH(CH ₃)	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	CN	
	9	CH(CH ₃)	-(CH ₂) ₅ -		H	CN	134-136
	10	CH ₂	-(CH ₂) ₅		H	CN	118-120
30	11	CH ₂	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CN	
	12	CH(CH ₃)	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CN	ö1
35	13	CH(CH ₃)	-(CH ₂) ₄ -		H	CN	143-146
	14	CH(CH ₃)	-CH-(CH ₂) ₄ CH ₃		H	CN	121-127

40 Beispiel 5

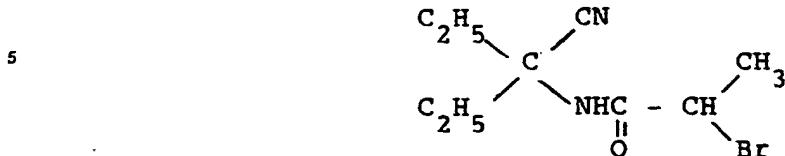
2-(4-Chlorphenylthio)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

45

50

55

a) 2-Brompropionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

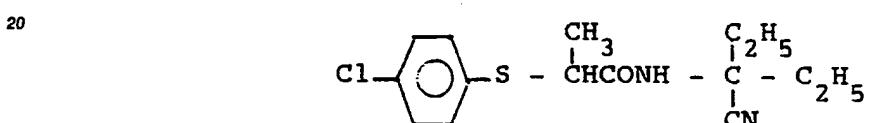


10 Zu 88,4 g 2-Brompropionsäureanhydrid (0,325 mol), in 280 ml Methylenechlorid gelöst, werden unter Kühlen im Eisbad 36,5 g 2-Amino-2-cyano-n-pentan in 100 ml Methylenechlorid während 40 Minuten unter Röhren zugetropft. Nach Röhren über Nacht wird die Lösung mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingeeengt. Das zurückbleibende Öl wird mit wenig Ether verrieben, wobei das Produkt auskristallisiert.

15 Fp. 85-87°C

Ausbeute: 61,2 g (76,5 % d.Th.)

b)



25 5,8 g 4-Chlorthiophenol (0,04 mol) werden in 150 ml Methylisobutylketon mit 12,2 g Kaliumcarbonat 10 Minuten bei 90°C verrührt. Zu der entstandenen Suspension gibt man unter Röhren 9,9 g 2-Brompropionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid und lässt den Ansatz ca. 5 Stunden bei ca. 90°C röhren. Die Lösung wird filtriert, nacheinander mit Wasser, 2N Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält ein braunes Öl, das beim Verrühren mit wenig Ether zu einer bräunlichen Kristallmasse erstarrt.

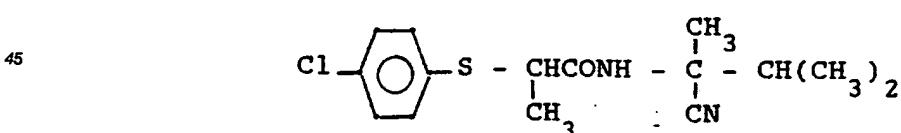
30 Fp. 108-110°C

Ausbeute: 7,2 g (58,1 % d.Th.)

35 Elementaranalyse:

	C	H	B	Cl	S
ber.:	57,96 %	6,16 %	9,01 %	11,4 %	10,32 %
gef.:	57,77 %	6,35 %	8,86 %	11,32 %	10,28 %

40 Entsprechend den vorstehendem Beispiel erhält man auch folgende Verbindung



50 Fp. 106-109°C.

Beispiel 6(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

- 5 a) (-)-O-(4-methylphenylsulfonyl)-milchsäuremethylester

Zu einer Lösung von 25,2 g S-(-)-Milchsäuremethylester und 46,1 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 160 ml Toluol werden 26,9 g Triethylamin zugetropft. Man läßt über Nacht nachröhren und saugt vom Niederschlag ab. Die Toluollösung wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat

- 10 getrocknet und eingeengt. Man erhält 55,9 g farbloses Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird.

$K_{p,2}$: 148-152°C $[\alpha]_D^{24}$: -50,1° (Ethanol)

Ausbeute: 43,5 g (70 % d.Th.)

- 15 b) (+)-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäuremethylester

41,9 g S-(-)-O-(4-Methylsulfonyl)-milchsäuremethylester und 23,1 g 4-Chlor-2-methylphenol werden in 100 ml Acetonitril gelöst, mit 50 g Pottasche versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird abgesaugt und eingeengt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Man erhält 32,3 g rötliche Flüssigkeit (87 % d.Th.)

c) (+)-4-Chlor-2-methylphenoxypropionsäure

- 25 Das nach b) hergestellte Rohprodukt (32,2 g) wird in 100 ml Aceton gelöst. Unter Röhren und Eiskühlung wird eine Lösung von 6,8 g NaOH in 30 ml Wasser zugetropft. Nach Röhren über Nacht wird der Ansatz mit Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Produkt mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Methylenchloridlösung wird abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Man erhält einen ölichen Rückstand, der sofort erstarrt.

Fp. 62-72°C (auf Ton abgepreßt)

$[\alpha]_D^{24}$: + 14,1° (Ethanol)

Ausbeute: 27,7 g (91 % d.Th.)

- 35

d) (-)-4-Chlor-2-methylphenoxypropionsäurechlorid

27,2 g (+)-4-Chlor-2-methylphenoxypropionsäure und 30,2 g Thionylchlorid werden mit 100 ml Toluol 3 Stunden bei 100°C gerührt. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt. Man erhält 29,6 g braunes Öl, das ohne Reinigung umgesetzt wird.

- 40

e) (+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

- 45 8,4 g des Rohprodukts aus d) werden zu 4 g 3-Amino-3-cyano-n-pentan und 4,4 g Triethylamin, gelöst in 100 ml Toluol, bei -20° bis -30°C unter Röhren zugetropft. Anschließend wird der Ansatz bei RT 3 Stunden nachgerührt, mit Wasser ausgeschüttelt und die Lösung eingeengt. Der ölige Rückstand (8,8 g) wird Produkt austäßt, das abgetrennt wird.

Ausbeute 2,8 g (25 % d.Th.)

- 50 Fp: 98 - 100°C

$[\alpha]_D^{22}$: + 9,1 ° (Ethanol)

Beispiel 7(-)2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

- 5 a) (+)-2-Brompropionsäureethylester

47,2 g S-(-)-Milschsäureethylester werden in 300 ml Methylenchlorid gelöst. 108 g Phosphortribromid werden zugetropft. Die Reaktion ist exotherm. Nach Röhren über nacht bei RT wird der Ansatz auf Eis gegossen und mit Wasser ausgerührt. Die Methylenchloridlösung wird mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird destilliert.
 10 Ausbeute: 33,8 g; farbloses Öl (47 % d.Th.)
 K_{p2} mbar 55-56°C.

- 15 b) (-)-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäureethyl-ester

Das unter a) beschriebene Produkt (33,8 g) wird zusammen mit 26,7 g 4-Chlor-2-methylphenol in 300 ml Toluol gelöst und nach Zugabe von 52 g K_2CO_3 10 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird abgesaugt, 2 x mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Man erhält 34,3 g klare
 20 Flüssigkeit (76 % d.Th.)
 $[\alpha]_D^{22} : -14,46^\circ$ (Ethanol)

- c) (-)-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (-)-CMPP)

25 Die Hydrolyse des nach b) erhaltenen Esters erfolgt analog Beispiel 6c).
 Aus 24,2 g (-)-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäureethylester erhält man 19,7 g (-)-(4-Chlor-2-methyl-

phenoxy)propionsäure (92 % d.Th.).

Fp.: 69-75°C

30 $[\alpha]_D^{22} : -9,679^\circ$ (Ethanol)

- d) (+)-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäurechlorid ((+)-CMPP-chlorid)

35 Die unter 7c) beschriebene Säure wird analog Beispiel 6d) in das Säurechlorid übergeführt, welches ohne Reinigung weiterverarbeitet wird.

Aus 8,6 g (-)-CMPP erhält man 8,4 g (+)-CMPP-chlorid als bräunliches Öl (90 % d.Th.)

$[\alpha]_D^{22} : + 4,486^\circ$ (CCl_4)

40 e) (-)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

Das (+)-CMPP-chlorid wird wie in Beispiel 6e) beschrieben mit 3-Amino-3-cyano-n-pentan umgesetzt. Man erhält aus 8 g (+)-CMPP-chlorid 3 g (-)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyano-
 45 propyl)-amid (28 % d.Th.)

Fp. 98-100°C

$[\alpha]_D^{22} : -8,584^\circ$ (Ethanol)

Eine Variante zur Herstellung der rechtsdrehenden Phenoxypropionsäureamide wird nachstehend am Beispiel des (+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amids dargestellt:

50

55

Beispiel 8(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

- 5 a) (+)-O-(4-Methylphenylsulfonyl)-milchsäurechlorid

17,9 g (-)-O-(4-Methylphenylsulfonyl)-milchsäure (Helv. Chim. Acta 65/1240 (1982)) und 13 g Thionylchlorid werden 3 Stunden bei 95-100°C gerührt. Das Produkt wird im Vakuum eingeengt und entgast. Man erhält 19,2 g braunes Öl (100 % d.Th.).

10

- b) (-)-O-(4-Methylsulfonyl)-milchsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

18,8 g des Rohprodukts aus 8a) werden bei -20 bis -30°C zu einer Lösung von 8 g 3-Amino-3-cyano-n-pentan und 8,8 g Triethylamin in 200 ml Toluol getropft. Der Ansatz wird bei -20°C 3 Stunden gerührt und anschließend über Nacht bei RT. Die Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und eingeengt. Man erhält 23,4 g braunes, klares Öl (96 % d.Th.), das durch Verrühren mit Diisopropylether kristallisiert wird.

Fp. 57-60°C $[\alpha]_D^{22} -40,4^\circ$ (Ethanol)

Ausbeute: 8,4 g (35 % d.Th.)

20

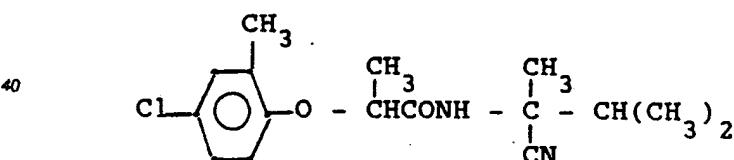
- c) (+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid

4,7 g (-)-O-(4-Methylsulfonyl)-milchsäure-N-(1-ethyl-1-cyanopropyl)-amid und 2 g 4-Chlor-2-methylphenol werden in 100 ml Toluol gelöst. Man gibt 4,5 g gepulverte Pottasche hinzu und erhitzt den Ansatz 12 Stunden zum Rückfluß unter Rühren. Die Lösung wird abgesaugt, mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt und eingeengt. Man erhält 3,1 g gelbes Öl (72 % d.Th.), das beim Verrühren mit Diisopropylether kristallisiert. Man erhält 2,2 g weißen kristallinen Feststoff (51 % d.Th.).

Fp. 97-99°C $[\alpha]_D^{22} + 11,94^\circ$ (Ethanol)

30 Entsprechend den Beispielen 6 bis 8 werden auch rechts-und linksdrehende Enantiomeren der folgenden Verbindung hergestellt:

35



45

Beispiel 9: $[\alpha]_D^{22} = + 9,1^\circ$

(Ethanol)

Öle, Diastereo-
merengemische

50

Beispiel 10: $[\alpha]_D^{22} = - 7,65^\circ$

(Ethanol)

55

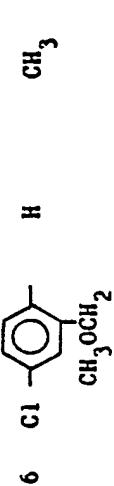
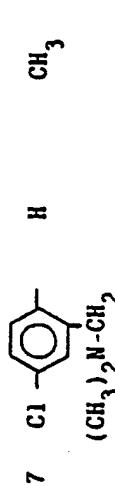
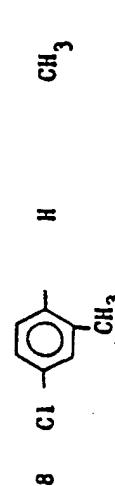
TABELLE II.

Verbindungen der Formel

Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fp (°C)
1	Cl-C ₆ H ₄ -Cl	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	79-80
2	"	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	105-107
3	"	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	01
4	"	H		-(CH ₂) ₅ -	CN	H	CH ₃	142-144
5	"	H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	CH ₃	65-67
6	"	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	74-76

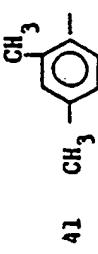
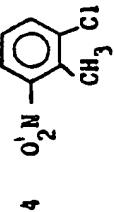
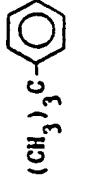
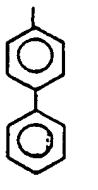
Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fp (°C)
7	C1	-	H	C ₂ H ₅ -	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃
8	"	H	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	70-75
9	"	H	H	-(CH ₂) ₄	CN	H	CH ₃	74-75
10	"	H	H	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	117-119
11	"	H	CH ₃	-CH ₂ OCH ₃	CN	H	CH ₃	61
12	"	H		-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄	CN	H	CH ₃	129-134
13	"	H	CH ₃	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	

Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fp (°C)
14	Cl-C ₆ H ₄ -	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	H	85-87
15	"	H		-(CH ₂) ₅ -	CN	H	H	94-96
16	"	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	H	50-52
17	"	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	80-81
18	"	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	81
19	"	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	83-84
20	"	H	CH ₃	n-C ₃ H ₁₁	CN	H	CH ₃	75-77
21	"	H	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	58-62

Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	F _P (°C)
22	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	81-83
23	P ₃ C— 	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	120-124
24		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	60-62
25	"	H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	CH ₃	97-100
26	Cl— 	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	61
27	Cl— 	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	01
28	Cl— 	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	C ₂ H ₅	98-100

Mr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fp (°C)
29	Cl-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	CH ₃	CH ₃	94-97
30	Cl-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	110
31	"	H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	CH ₃	01
32	"	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₃	CONH ₂	H	CH ₃	155
33	Cl-C ₆ H ₄ -CH ₃	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₃	CN	H	CH ₃	105
34	"	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₃	CONH ₂	H	CH ₃	140

Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fp (°C)				
								55	58	46	46	35
35		H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	CH ₃	01				
36		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	103				
37	"	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CONH ₂	H	CH ₃	150				
38	"	H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	CN	H	CH ₃	01				
39		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	106				
40	"	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CN	H	CH ₃	142				

Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	FP (°C)
41	CH ₃ - 	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	114
42	"	H	-(CH ₂) ₅		CN	H	CH ₃	121
43	"	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C(=O)NH ₂	H	CH ₃	85-90
44	O ²⁻ N- 	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	160
45	"	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	152-154
46	(CH ₃) ₃ C- 	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	88-90
47		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	106-108

Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Fp (°C)
48	NC-	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	98-100
49	CH ₃ O-	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	57-63
50	CH ₃ S-	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	
23		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	78-81
52	P-	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	72-75
53		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	98-102
54		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	152-157

Mr.	ArY1	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	FP (°C)
55		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	90-95
56		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	
57		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	80
58		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	125-128
59		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	105-107
60	"	H	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	
61		H	CH(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃	82-84	

Mr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	F.P. (°C)
62	Cl-C ₆ H ₄ -	H	CH ₃			CN	H	CH ₃
63	"	H	CH ₃		-CH-CH ₃ SCH ₃	CN	H	CH ₃
64	"	H	CH ₃		CH ₂ -COOC ₂ H ₅	CN	H	CH ₃
65	"	H	CH ₃		-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	CN	H	CH ₃
66	CH ₃ -C ₆ H ₄ -	H	CH ₃		CN(CH ₃) ₂	CN	H	CH ₃

5

10

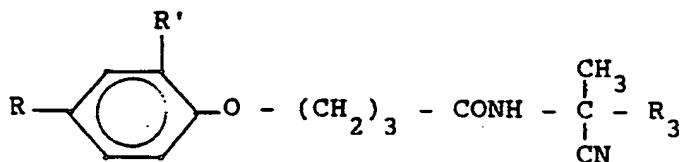
15

T A B E L L E III

20

Verbindungen der Formel

25



30

Nr.	R_3	R	R'	Fp. ($^{\circ}\text{C}$)
-----	--------------	---	-------------	----------------------------

35

1	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Cl	CH_3	ö1
---	----------------------------	----	---------------	----

2	$n-\text{C}_5\text{H}_{11}$	Cl	CH_3	ö1
---	-----------------------------	----	---------------	----

40

3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	Cl	
---	----------------------------	---------------	----	--

4	$n-\text{C}_5\text{H}_{11}$	CH_3	Cl	
---	-----------------------------	---------------	----	--

45

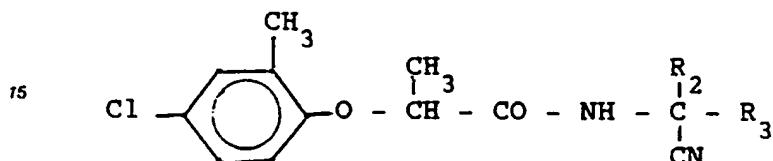
50

65

5

Tabelle IV

10 Verbindungen der Formel



20	Nr.	R ₂	R ₃	Fp. [°C]
25	1	CH ₃	n-C ₃ H ₇	71-75
	2	CH ₃	C ₂ H ₅	86-87
	3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	125-126
30	4	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	101-102
	5	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	61
	6	H	CH(CH ₃) ₂	86-88
35	7	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	92-94
	8	C ₂ H ₅	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	68-70
	9	CH ₃	CH(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	103-109
	10	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	106-109
40	11	CH ₃	——	87-88
	12	CH ₃	-CH-CH ₃ SCH ₃	127-129
45	13	CH ₃	CH ₃	128-130
	14	CH ₃	C(CH ₃) ₃	110-115
	15	H	C ₂ H ₅	64-66
50	16	H	CH ₃ CH ₂ CH ₃	66-70
	17	CH ₃	C ₆ H ₅	148-152
	18	CH ₃	CH ₂ SC ₂ H ₅	78-82

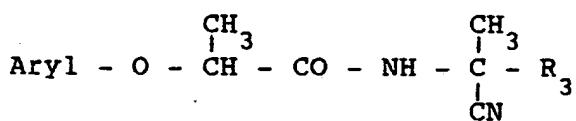
55

Tabelle V

5

Verbindungen der Formel

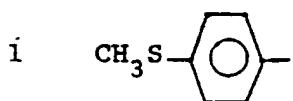
10



15

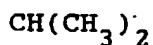
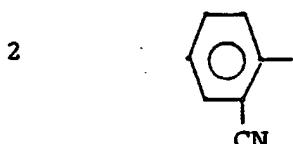
Nr.	Aryl	R_3	Fp. [°C]
-----	------	--------------	----------

20



83-86

25



74-76

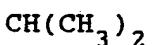
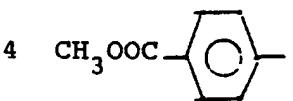
35



71-75

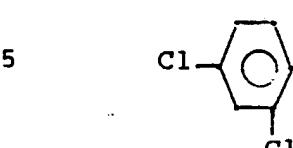
40

45



110-115

50

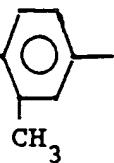
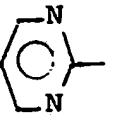
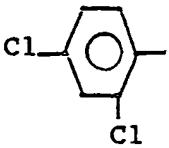
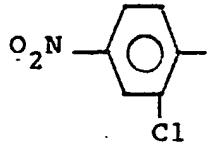
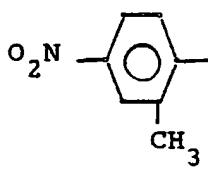
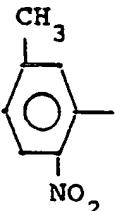


134-137

55

5

Nr.	Aryl	R ₃	Fp. [°C]
10			
6		CH(CH ₃) ₂	80-82
15			
20		CH(CH ₃) ₂	74-76
25			
8		CH(CH ₃) ₂	134-136
30			
35		CH(CH ₃) ₂	101-105
40			
10		CH(CH ₃) ₂	94-99
45			
50		C(CH ₃) ₃	126-130
55			

5	Nr.	Aryl	R ₃	Fp. [°C]
10	12		CH(CH ₃) ₂	85-88
15				
20	13		CH(CH ₃) ₂	170-174
25	14		C ₆ H ₅	129-145
30				
35	15		CH(CH ₃) ₂	139-142
40	16		CH(CH ₃) ₂	124-126
45				
50	17		CH(CH ₃) ₂	102-104
55				

5

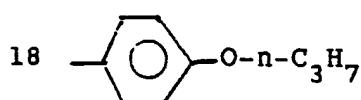
Nr.

Aryl

 R_3

Fp. [°C]

10

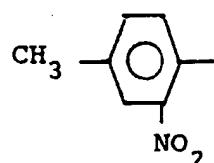
 $CH(CH_3)_2$

78-80

15

20

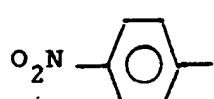
19

 $CH(CH_3)_2$

87-92

25

20

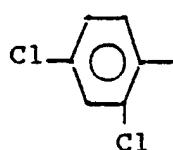
 $CH(CH_3)_2$

110-112

30

35

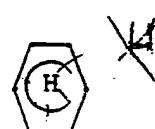
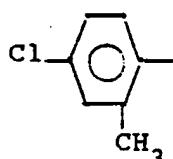
21

 $CH_2SC_2H_5$

61

40

22

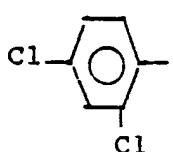


ab 112

45

50

23



ab 112

55

5

10

15

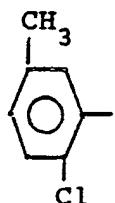
20

25

Nr.	Aryl	R ₃	Fp. [°C]
-----	------	----------------	------------

30

24

CH(CH₃)₂

69-71

35

40

45

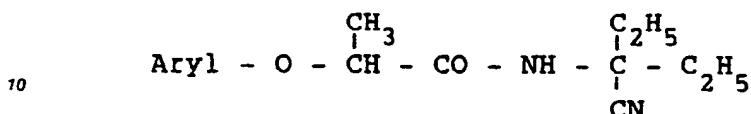
50

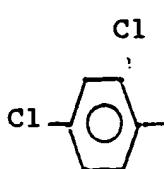
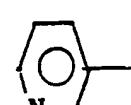
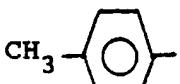
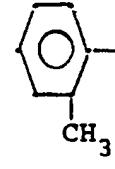
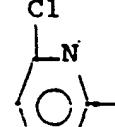
55

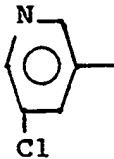
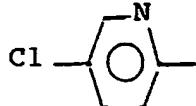
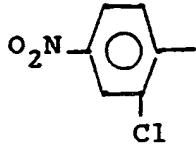
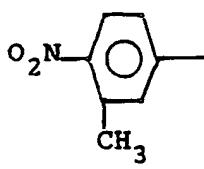
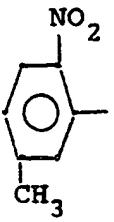
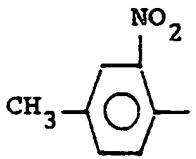
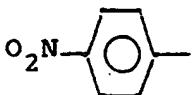
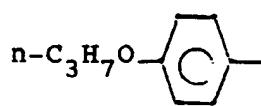
Tabelle VI

5

Verbindungen der Formel



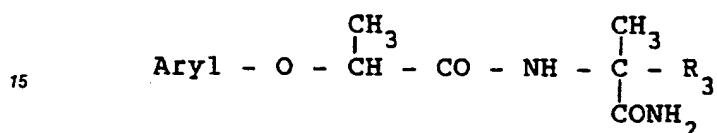
Nr.	Aryl	Fp [°C]
15		
20 1		100-102
25 2		61
30 3		93-94
35 4		64-66
40 5		92-93
45 6		88-90
50		
55		

Nr.	Aryl	Fp [°C]
5		
7		84-87
10		
15		129-131
20		
9		117-120
25		
10		117-118
30		
35		
11		132-133
40		
45		120-122
50		
13		108-110
55		
14		71-75

5

Tabelle VII

10 Verbindungen der Formel



20	Nr.	Aryl	R ₃	Fp. [°C]
25	1	 Cl CH ₃	n-C ₃ H ₇	100-102
30	2	 Cl CH ₃	n-C ₃ H ₇	108-111
35	3	 Cl Cl	n-C ₃ H ₇	111-113
40	4	 Cl Cl	n-C ₃ H ₇	115-117
45				
50				
55				

5

Tabelle VIII

Verbindungen der Formal

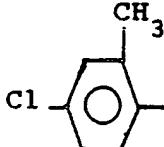
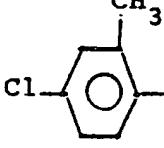
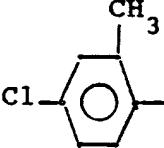
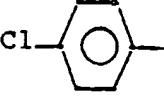
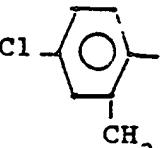
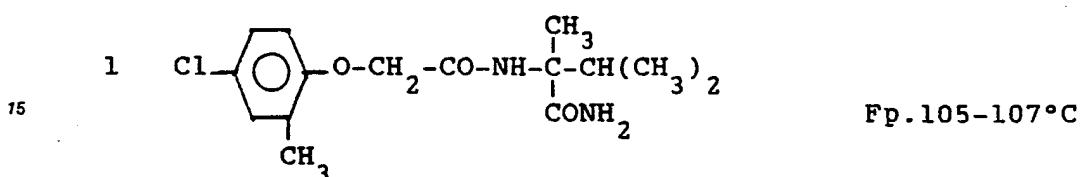
10	Aryl - O - CH ₂ - CO - N R ₁ - C R ₂ - R ₃					
15	Nr.	Aryl	R ₁	R ₂	R ₃	Fp. [°C]
20	1		H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	100-103
25	2		H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	86-88
30	3		CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	Ö1
35	4		H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50-52
40	5		H	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	Ö1

Tabelle IX

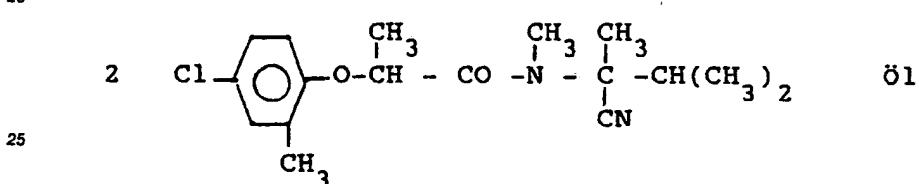
5

Weitere erfindungsgemäßen Verbindungen

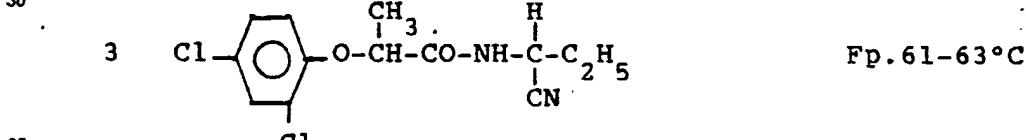
10



20



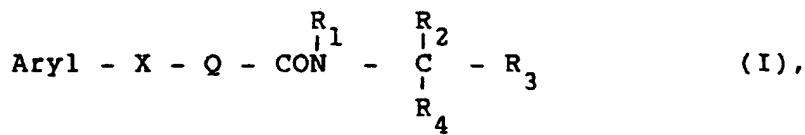
-30-



Ansprüche

- #### 1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel

50

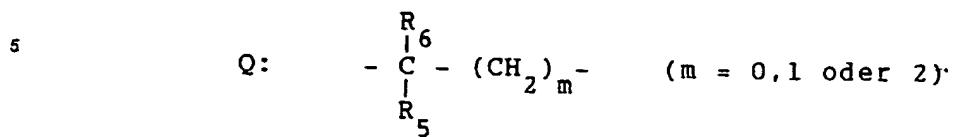


55

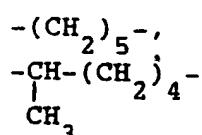
in der

Aryl: einen unsubstituierten oder ein-bis dreifach durch Cr-C₅-Alkyl, Cr-C₅-Alkoxy, Cr-C₅-Alkyl-SO_n (n = 0, 1 oder 2), Halogen, NO₂, CF₃, CN, CH₃OCH₂, (CH₃)₂NCH₂, COOAlkyl, CONH₂ oder Phenyl substituierten

Phenylrest, einen 1- oder 2-Naphthyl-, einen gegebenenfalls chlorsubstituierten 2-, 3- oder 4-Pyridyl-, einen Pyrimidyl oder Chinolylrest.

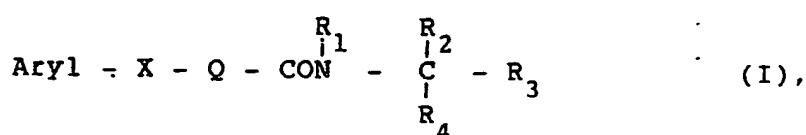


10 R₁: H, C₁-C₅-Alkyl, Allyl,
R₂ und R₃: H, C₁-C₆-Alkyl (das auch ein O-oder S-Atom in der Kette enthalten kann),
C₂-C₇-Cycloalkyl,
CH₂-COO-(C₁-C₅-Alkyl), Phenyl,
R₂ und R₃ gemeinsam auch -(CH₂)_n-.

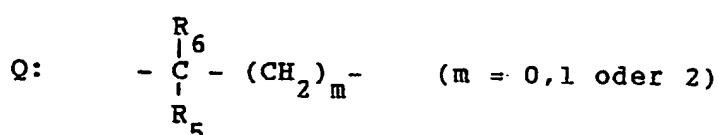


R₄: CN, CONH₄,
R₅: H, CH₃, C₂H₅,
R₆: H, CH₃,
X: O oder S

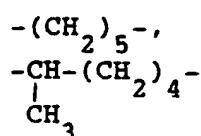
gegebenenfalls in Form von Racematen bzw. Gemischen der optischen Isomeren bzw. in Form der reinen Enantiomeren bzw. Diastereomeren, neben üblichen Hilfs-und/oder Trägerstoffen.



35 in der
Aryl: einen unsubstituierten oder ein-bis dreifach durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₅-Alkyl-SO_n (n = 0, 1 oder 2), Halogen, NO₂, CF₃, CN, CH₃OCH₂, (CH₃)₂NCH₂, COOAlkyl, CONH₂ oder Phenyl substituierten Phenylrest, einen 1-oder 2-Naphthyl, einen gegebenenfalls chlorsubstituierten 2-, 3-oder 4-Pyridyl-, einen Pyrimidyl oder Chinolylrest.



R₁: H, C_r-C_s-Alkyl, Allyl,
R₂ und R₃: H, C_r-C_s-Alkyl (das auch ein O-oder S-Atom in der Kette enthalten kann),
 C₃-C_r-Cycloalkyl,
 CH₂-COO-(C_r-C_s-Alkyl),
R₂ und R₃ gemeinsam auch -(CH₂)_n-



R₄: CN, CONH₂.

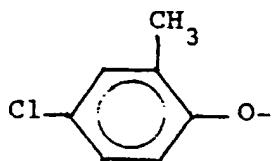
R₅: H, CH₃, C₂H₅,

R₆: H, CH₃,

X: O oder S

- gegebenenfalls in Form von Racematen bzw. Gemischen der optischen Isomeren bzw. in Form der reinen
 5 Enantiomeren bzw. Diastereomeren, mit der Einschränkung, daß in der Formel I
 (a) Aryl-X-nicht

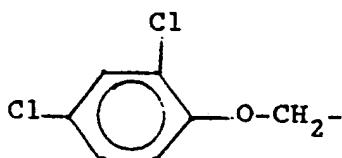
10



- 15 bedeutet, wenn Q für CH(CH₃) und CR₂R₃R₄ für -CH₂CN steht;
 und

- (b) Aryl-X-Q-nicht

20



25

bedeutet, wenn

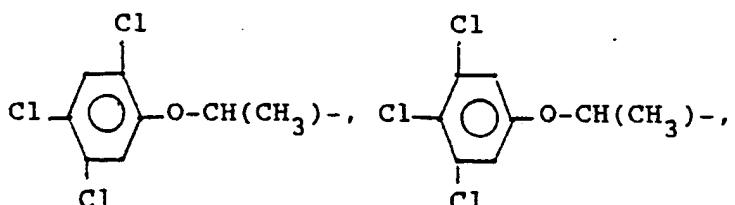
- (1) R₁ für H oder C₁-C₄-Alkyl und
 (2) R₂ für H, Methyl oder Ethyl und

- 30 (3) R₃ für H, Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl, R₂ und R₃ gemeinsam auch für -(CH₂)₄-oder -(CH₂)₅-
 und

- (4) R₄ für CN steht;
 und

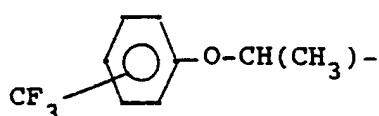
- (c) Aryl-X-Q nicht

35



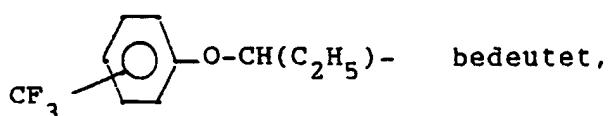
40

45



oder

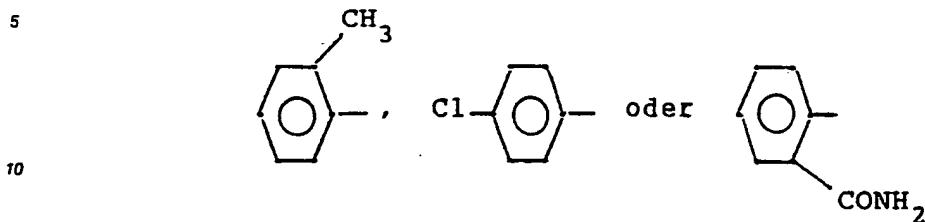
50



55

- wenn CR₂R₃R₄ für C(CH₃)₂CN steht;
 und

(d) -X-Q-CONR₁-CR₂R₃R₄ nicht -O-CH₂-CONH-CH₂CN bedeutet,
wenn
Aryl für



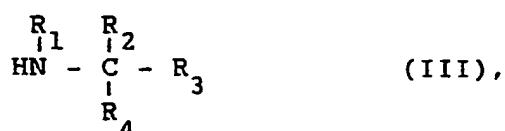
steht.

- 15 3. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R₁ H, R₂ CH₃, R₃ CH(CH₃)₂ und R₄ CN ist.
4. Verbindungen nach Anspruch 2 oder 3, worin Aryl 4-Chlorophenyl, 4-Chlor-2-methylphenyl, 2,4-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl ist.

16 5. Verbindungen nach Anspruch 2, 3 oder 4, worin X O bedeutet.
6. Verbindungen nach Anspruch 2, 3, 4 oder 5, worin Q CH(CH₃) bedeutet.
7. 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure-N-[2-cyano-3-methylbutyl (2)]-amid.

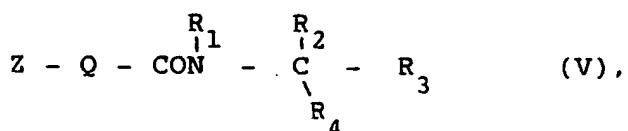
20 8. Verwendung von Verbindungen der Formel I oder nach Anspruch 2, 3, 4., 5, 6 oder 7 zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen.
9. Verwendung von Verbindungen der Formel I oder nach Anspruch 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 zur Bekämpfung von Piricularia an Reis.

25 10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 2 bis 7 nach an sich bekannten Methoden, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) eine Verbindung der Formel
Aryl - X - Q - COY (II),
worin Aryl, X und Q die obige Bedeutung haben und Y eine "leaving group" ist, mit einer Verbindung der Formel



in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die obige Bedeutung haben, umsetzt oder daß man b) eine Verbindung der Formel

- 40 b) eine Verbindung der Formel
Aryl X - M (IV),
worin Aryl und X die obige Bedeutung haben und M Wasserstoff oder ein Alkalikation bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



in der R₁ bis R₄ und Q die obige Bedeutung haben und Z Halogen oder eine Arylsulfonyloxygruppe bedeutet, umsetzt.

- 50 bedeutet, umsetzt und daß man gewünschtenfalls vorliegende Gemische von Enantiomeren nach üblichen Verfahren in die einzelnen Enantiomeren bzw. in Diastereomerenpaare auftrennt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 2370

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
X	DE-A-3 001 433 (COMPAGNIE FRANCAISE DE PRODUITS INDUSTRIELS) * Ansprüche 5, 6, Tabelle 1 * ---	1	C 07 C 121/43 C 07 C 121/47 C 07 C 121/75
X	DE-B-2 711 738 (SOCIETE D'ETUDES DE PRODUITS CHIMIQUES) * Beispiel 1 * ---	1	C 07 C 103/49 C 07 C 149/24 C 07 C 149/34 C 07 C 149/415
X	DE-A-2 622 977 (KOTOBUKI SEIYAKU) * Anspruch 1 * ---	1	C 07 D 213/65 C 07 D 215/26 C 07 D 239/36
X	EP-A-0 003 261 (CHEVRON RESEARCH) * Beispiel 5, Formel II, Seite 5 * ---	1	A 01 N 37/34 A 01 N 37/18 A 01 N 43/40 A 01 N 43/54
X	EP-A-0 001 721 (STAUFFER CHEMICAL) * Beispiele 1, 2, 5, Tabellen 1, 2, Verbindungsnummer 9 * ---	1	
X	US-A-4 119 433 (D.R. BAKER et al.) * Verbindungsnummer 2, Tabelle 1 * ---	1	
X	US-A-4 087 277 (D.R. BAKER et al.): * Tabelle 1 * ---	1	
X	US-A-3 932 168 (R.G. STEIN) * Tabelle II * ---	1	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 62, Nr. 4, 15. Februar 1965, Spalte 2, Zusammenfassungsnr. 4106, Columbus, Ohio, US; G.A. MASLOVA et al.: "Alpha-Phenoxyacylaminocarboxylic acids and their derivatives", & ZH. OBSHCH. KHIM. 1964, 34(10), 3411-3414 ---	1	C 07 C 121/00 C 07 C 103/49 C 07 C 149/00 C 07 D 213/65 C 07 D 215/26 C 07 D 239/36 A 01 N 37/18 A 01 N 43/40 A 01 N 43/54
A	US-A-4 001 427 (D.R. BAKER et al.) -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 01-12-1987	Prüfer KAPTEYN H G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			